

## 水に難溶性のアゾ染料の製法

特 願 昭 39-48089  
 出 願 日 昭 39. 8. 26  
 優先権主張 1963. 8. 27 (スイス国)  
 10631/63  
 発 明 者 フランソワ・フアヴル  
 スイス国バーゼル市ケフェルホル  
 ツ・ストラッセ46  
 同 パウル・リーンヘルト  
 スイス国バーゼル市郊外リーヘン・  
 イム・エステルリ12  
 出 願 人 ヨット・エル・ガイギー・アクチ  
 エングゼルシャフト  
 スイス国バーゼル市シュワルツワ  
 ルドアレー215  
 代 表 者 クルト・シュミット  
 同 ベー・ホッフエル  
 代 理 人 弁理士 中島宣彦

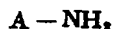
## 発明の詳細な説明

本発明は水に分散させることのできる新規アゾ染料の製法に関する。

ポリグリコールテレフタレート繊維上に分散染料を使つて充分色濃度を持つ染色物を得るためには90～98℃の水浴中で染色中にキャリアの添加が絶対必要である。しかし残念なことにこれらのキャリアはこの繊維物質上の染色物の耐光堅ろう度に対しかなりの程度悪影響をおよぼすことがしばしばある。このことは極めて一般に使用されるフェニルフェノールを基礎とするキャリアについて特に当てはまる。この欠点をなくするためには染色された品物から前記キャリアを、繰り返し充分洗浄するか、蒸気処理するかあるいは乾熱処理するかによつて完全に除去しなければならない。

この理由で前記キャリアにより高い耐光堅ろう度が影響されない、ポリエステル繊維の染色に適當な染料は特に価値がある。

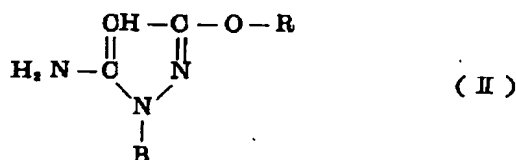
本発明者は研究の結果、ポリグリコールテレフタレート繊維上にキャリアを使つて染色したものが驚くほど耐光堅ろう性を持つような染料が一般式



(I)

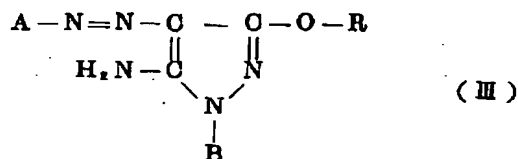
(式中Aはアルミノ基のo-位置またはp-位置に少なくとも1個のニトロ基を含むフェニル基である)

で表わされる芳香族アミンのジアゾニウム化合物を一般式



(式中Bは場合によつては置換されていることもあるフェニル基またはナフチル基であり、Rは低級アルキル基である)

で表わされるカップリング成分とカップリングさせて一般式



(式中A、BおよびRは前記と同じ意味である)で表わされるアゾ染料を作り、この際この染料が水中で酸を解離する水溶性基を含まないように両成分を選択する場合に得られることを発見した。

フェニル基Aのさらに他の置換基の例はニトロ基、トリフルオルメチル基、シアノ基、あるいはフッ素原子、塩素原子または臭素原子などのハロゲン原子あるいはケト基、特にアセチル基またはプロピオニル基のような低級アルカノイル基あるいはベンゾイル基のようなアロイル基、あるいはまたカルボン酸エステル基特にカルボメトキシ基、カルボエトキシ基、カルボイソプロポキシ基、カルボブトキシ基のような低級カルボアルコキシ基あるいはまたカルボフェノキシ基あるいはN-非置換のスルホン酸アミド基あるいはフェニル基でN-モノ置換されたカルバミル基またはスルファミル基あるいはアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基特に低級アルカノイルオキシアルキル基、アルコキシアルキル基、シアノアルキル基またはシクロヘキシル基によつて

N-モノ置換またはN-ジ置換されたカルバミル基またはスルファミル基あるいは例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基またはフェニルスルホニル基のようなアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基である。

フェニル基またはナフチル基Bの置換基は例えば塩素原子または臭素原子のようなハロゲン原子特にピラゾール環への結合に隣接した位置におけるハロゲン原子、あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基またはアシルアミノ基特に低級アルカノイルアミノ基あるいはスルホン酸アリールエステル基なるべくは単核アリール基を持つスルホン酸アリールエステル基あるいは窒素原子の位置でアルキル基によつて置換されたスルホン酸アミド基である。

一般式(Ⅱ)の好ましいアゾ染料ではAはアゾ結合のo-位置またはp-位置にニトロ基を含むフェニル基であり、そしてこのフェニル基はアゾ結合の他のo-位置またはp-位置がなるべくはニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子または臭素原子)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基またはエチルスルホニル基)またはスルファミル基でさらに置換されており、Bはフェニル基、クロルフエニル基、メチルフエニル基、メトキシフェニル基またはエトキシフェニル基であり、Rはメチル基である。

一般式(Ⅰ)の出発物質の多数のものはよく知られている。これらはさらに置換基としてAで定義した基を含む主としてo-(またはp-)ニトロアニリンである。これとカップリングさせる一般式(Ⅱ)のカップリング成分は例えばRに相当するアルカノールを一般式



(式中Bは一般式(Ⅱ)の場合と同じ意味である)で表わされるシアノ酢酸ヒドラジドを塩化水素の存在の下で反応させることによつて得られる。

このカップリングは酸性ないし弱酸性の媒質中で行われる。所望により適当なジアゾニウム化合物を、本発明により使用できる2種またはそれ以上のカップリング成分の混合物と同時にカップリングさせることもでき、あるいは適当なジアゾニウム化合物の混合物を本発明により1種のカップリング成分と反応させることもできる。

本発明による染料は疎水性の合成有機繊維を水

性分散液から染色するのに適当であり、例えばジ-ないしトリ-アセチルセルロースのような高分子有機エステルから成る織物の染色に適当であるが特に芳香族ポリカルボン酸と多価アルコールとの重合体状エステル主としてポリグリコールテレフタレートから作られた織物の染色に好適である。しかしこれら染料はまたナイロンのような合成ポリアミド繊維の染色に使用することもできる。ある場合には本発明による染料を使つてポリアクリロニトリル繊維上に耐光堅ろう度のある染色物が得られることもある。

ポリエステル繊維は本発明による染料の水性分散液を使つてなるべくは加圧の下100℃以上の温度で染色される。しかし染色はまたフェニルフエノール、ポリクロルベンゼン化合物または同様の助剤などのキャリアの存在の下で水の沸点で行うこともでき、あるいはフラ-布のバジグ染色を使い次に180~210℃の熱固着を行うこともできる。

キャリアとしてフェニルフエノール、ポリクロルベンゼン化合物またはテレフタル酸エステルとベンズアミドとの混合物の存在の下で本発明による染料を使つてポリグリコールテレフタレート繊維上に得られた染色物は同じ条件の下で同様の構造を持つ染料で得られた染色物よりもはるかに耐光堅ろう度がある。このことは特に1-アミノ-2-ニトロ-4-メチルスルホニルベンゼン、1-アミノ-2-ニトロ-4-エチルスルホニルベンゼン、1-アミノ-2-ニトロ-4-スルファミルベンゼン、1-アミノ-2-クロル-4-ニトロベンゼンまたは1-アミノ-2, 4-ジニトロベンゼンのジアゾニウム化合物を1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾールとカップリングさせて得られた染料について当てはまる。

さらに本発明によるアゾ染料は良好な耐昇華堅ろう性を持ちポリグリコールテレフタレート繊維に対し良好な吸収力を有している。

ある場合には本発明による2種またはそれ以上のモノアゾ染料を混合することによつて染料の吸収力をなお一層向上させることもできる。

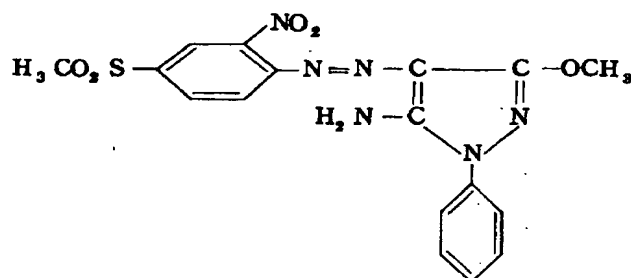
以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。特別に記載がなければ部は重量部の意味である。重量部と容量部との関係はgとccとの関係にあるものとする。

#### 例 1

1-アミノ-2-ニトロ-4-メチルスルホニルベンゼン 2 1.6 部を濃硫酸 70 部に溶かしこの

溶液を、亜硝酸ナトリウム 6.9 部に相当するニトロシル硫酸で 10~15℃で 10 時間ジアゾ化する。こうして得られたジアゾニウム塩溶液を、氷酢酸 250 部と水 300 部との中に 1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール 18.9 部を溶かした溶液に 12~14℃で滴加する。1時

間後この反応物を酢酸ナトリウムで pH 値 4~4.5 に緩衝する。カップリングが完結すれば生成した沈でん物をろ別し水で中性になるまで洗浄し、60℃で真空乾燥する。この染料は橙色の粉末で、その構造式は



に相当する。ナフタリンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物のナトリウム塩と共に粉碎した染料はその水性分散液から 0-フェニルフェノールの存在の下でポリグリコールテレフタレート繊維を鮮明な橙色色調に染色する。この浴は実質的に吸尽される。この染色物は洗たく、昇華および光に対して優れた堅ろう度を持つている。

カップリング成分として使用した 1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾールは独国特許公報第 1, 120, 453 号に記載の方法によ

りメタノール中にシアノ酢酸フェニルヒドラジドを溶かした溶液中に無水の塩化水素ガスを導入することによつて作られる。

上記の例において 1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール 18.9 部の代りに第 1 表に挙げた当量のカップリング成分を使い、これを同じ表に記載のジアゾ成分のジアゾニウム化合物の当量とカップリングさせれば、ポリグリコールテレフタレート繊維上に同様に堅ろうな染色物を生ずる染料が得られる。

第 1 表

例番号	ジ ア ゾ 成 分	カ ッ プ リ ン グ 成 分	ポリグリコール テレフタレート 繊維上の色調
2	1-アミノ-2-ニトロ-4-メチル-スルホンルベンゼン	1-フェニル-3-エトキシ-5-アミノピラゾール	橙 色
3	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸フェニルエステル	同 上	同 上
4	1-アミノ-2-ニトロ-4-フェニル-スルホンルベンゼン	同 上	同 上
5	1-アミノ-2-ニトロ-4-エチル-スルホンルベンゼン	同 上	同 上
6	同 上	1-(4'-メトキシフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
7	1-アミノ-2-ニトロ-4-n-プロピル-スルホンルベンゼン	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上

(4)

特公 昭41-19195

例番号	ジアゾ成分	カップリング成分	ポリグリコール テレフタレート 繊維上の色調
8	1-アミノ-2-ニトロ-4-β-ブチルスルホンベンゼン	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	橙 色
9	同 上	1-(4'-クロルフエニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
10	1-アミノ-2-ニトロ-4-フェニル-スルホンベンゼン	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
11	同 上	1-(4'-ブロムフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
12	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸フェニルエステル	同 上	同 上
13	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-4'-メチルフエニルエステル	1-(4'-クロルフエニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
14	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-4'-メトキシフェニルエステル	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
15	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-4'-クロルフエニルエステル	同 上	同 上
16	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-4'-ブロムフェニルエステル	同 上	同 上
17	同 上	1-(4'-クロルフエニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上

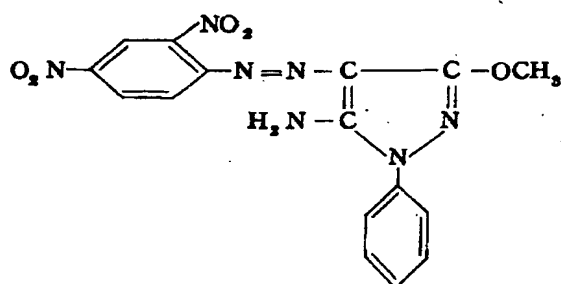
## 例 18

濃硫酸40部中1-アミノ-2,4-ジニトロベンゼン18.3部を亜硝酸ナトリウム6.9部に相当するニトロシル硫酸で常法により10~15℃で10時間ジアゾ化する。

得られたジアゾニウム塩溶液を、水500部中1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾ

ール18.9部、酢酸ナトリウム120部、氷1000部およびオレイルアルコールに対し20モルのエチレンオキサイドの付加物2部から作つたスラリーに滴加する。

生成した染料を吸引ろ別し、中性になるまで洗浄し60℃で真空乾燥する。この染料は橙色の粉末の形で沈でんし、その組成は構造式



に相当する。この染料はナトリウムドデシルベンゼンサルフェートと粉砕すれば水性分散液からジクロルベンゼンの存在の下にポリグリコールテレフタレート繊維を鮮明な橙黄色調に染める。この染色物は洗たく、昇華および光に対して優れた堅牢度を持っている。

1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール \*

\*ゾール 18.9 部の代りに第 2 表に記載の当量のカップリング成分を使い、実施例に記載の方法により第 2 表記載のジアゾニウム化合物の当量とカップリングさせれば、ポリグリコールテレフタレート繊維上に同様に良好な性質を持つ染色物を生ずる染料が得られる。

第 2 表

例番号	ジ ア ゾ 成 分	カップリング成分	ポリグリコール テレフタレート 繊維上の色調
19	1-アミノ-2, 4-ジニトロベンゼン	1-(4'-メチルスルホニルフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	橙 色
20	同 上	1-(4'-エチルスルホニルフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
21	1-アミノ-2-ニトロ-4-トリフルオロメチルベンゼン	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
22	1-アミノ-2-トリフルオロメチル-4-ニトロベンゼン	1-(2'-クロロフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
23	1-アミノ-4-ニトロベンゼン-2-カルボン酸メチルエステル	同 上	同 上
24	1-アミノ-4-ニトロベンゼン-2-カルボン酸エチルエステル	同 上	同 上
25	1-アミノ-4-ニトロベンゼン-2-カルボン酸-n-プロピルエステル	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
26	1-アミノ-4-ニトロベンゼン-2-カルボン酸-n-ブチルエステル	同 上	同 上
27	1-アミノ-4-ニトロベンゼン-2-カルボン酸フェニルエステル	同 上	同 上

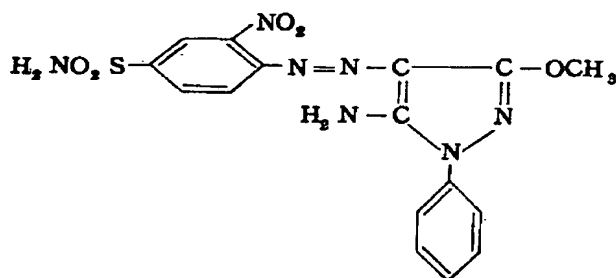
例番号	ジアゾ成分	カップリング成分	ポリグリコール テレフタレート 繊維上の色調
28	1-アミノ-6-クロ ル-2, 4-ジニトロ ベンゼン	1-フェニル-3-メ トキシ-5-アミノピ ラゾール	橙 色
29	1-アミノ-6-プロ ム-2, 4-ジニトロベ ンゼン	同 上	同 上
30	1-アミノ-2-ニト ロ-4-スルホン酸フ エニルエステル	同 上	同 上

## 例 31

濃硫酸120部中1-アミノ-2-ニトロベン  
ゼン-4-スルホン酸アミド21.7部を、亜硝酸  
ナトリウム6.9部に相当するニトロシル硫酸で0  
～5℃において5時間ジアゾ化する。4～6℃で  
このジアゾニウム塩溶液を、氷酢酸250部と水\*

\* 150部との中に1-フェニル-3-メトキシ-  
5-アミノピラゾール18.9部を溶かした溶液中  
に注加する。沈でんする赤橙色の染料をろ別し多  
量の水で中性になるまで洗浄し60～70℃で真  
空乾燥する。

この染料は構造式



に相当する。ナフタリンスルホン酸とホルムアル  
デヒドとの縮合物のナトリウム塩と粉碎すればこ  
の染料はクロルベンゼンの存在の下でポリグリ  
コールテレフタレート繊維を橙色に染める。この染  
色物は洗たく、光および昇華に対して良好な堅ろ  
う度を有している。

上記の例で1-フェニル-3-メトキシ-5-

\* アミノピラゾール18.9部の代りに第3表に記載  
の当量のカップリング成分を使い、本例で記載の  
方法により第3表に記載のジアゾ成分のジアゾニ  
ウム化合物の当量とカップリングさせれば、ポリ  
グリコールテレフタレート繊維上に同様に良好な  
性質を持つ染色物を生ずる染料が得られる。

第 3 表

例番号	ジアゾ成分	カップリング成分	ポリグリコール テレフタレート 繊維上の色調
32	1-アミノ-2-ニト ロベンゼン-4-スル ホン酸メチルアミド	1-フェニル-3-メ トキシ-5-アミノピ ラゾール	橙 色
33	同 上	1-フェニル-3-エ トキシ-5-アミノピ ラゾール	同 上
34	1-アミノ-2-ニト ロベンゼン-4-スル ホン酸ジメチルアミド	1-フェニル-3-メ トキシ-5-アミノピ ラゾール	同 上

(7)

特公 昭41-19195

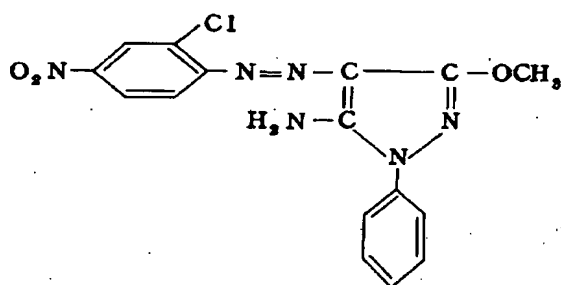
35	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸ジメチルアミド	1-(4'-ブロムフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	橙 色
36	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアミド	1-(4'-メチルフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾールおよび1-(2'-メチルフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
37	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-N- $\beta$ -アセトキシエチルアミド	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
38	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-N-メチル-N-シアノエチルアミド	同 上	同 上
39	同 上	1-(4'-メチルフェニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
40	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-N-フェニルアミド	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
41	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-スルホン酸-N-シクロヘキシルアミド	同 上	同 上
42	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸ミド	同 上	同 上
43	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸-N-メチルアミド	同 上	同 上
44	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸-N, N-ジメチルアミド	同 上	同 上
45	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸-N-メチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアミド	同 上	同 上
46	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸-N-メチル-N- $\beta$ -アセトキシエチルアミド	同 上	同 上
47	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸-N-(メトキシプロピル)-アミド	同 上	同 上

例番号	ジアゾ成分	カップリング成分	ポリグリコール テレフタレート 繊維上の色調
48	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸-N-フェニルアミド	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	橙 色
49	1-アミノ-2-ニトロベンゼン-4-カルボン酸-N-シクロヘキシルアミド	同 上	同 上

## 例 50

水150部および濃塩酸25部中1-アミノ-2-クロル-4-ニトロベンゼン17.25部を、水50部中亜硝酸ナトリウム6.9部で5~7℃でジアゾ化する。このジアゾニウム化合物をかきまぜながら、氷酢酸250部および水150部中に\*

\* 1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール18.9部を溶かした溶液に注加する。このカップリングが完結すれば橙色の染料を吸引ろ別し、多量の水で中性になるまで洗浄し60℃で乾燥する。その組成は構造式



に相当する。ナフタリンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物のナトリウム塩と粉碎した後この染料は0-フェニルフェノールの存在の下でポリグリコールテレフタレート繊維を橙色色調に染める。この染色物は洗たく、光および昇華に対して良好な堅ろう度を持つている。

1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール\*

\*ゾール18.9部の代りに第4表に記載の当量のカップリング成分を使い、同表に記載のジアゾ成分のジアゾニウム化合物の当量と実施例に記載のようにカップリングさせれば、同様に良好な性質を持つポリグリコールテレフタレート繊維の染色物を生ずる染料が得られる。

第 4 表

例番号	ジアゾ成分	カップリング成分	ポリグリコール テレフタレート 繊維上の色調
51	1-アミノ-4-ニトロベンゼン	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	橙 色
52	同 上	1-フェニル-3-エトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
53	1-アミノ-2-ブロム-4-ニトロベンゼン	同 上	同 上
54	1-アミノ-2-シアノ-4-ニトロベンゼン	同 上	同 上



55	1-アミノ-4-ニトロベンゼン	1-(1'-ナフチル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	橙 色
56	1-アミノ-2-ブロム-4-ニトロベンゼン	同 上	同 上
57	1-アミノ-2-シアノ-4-ニトロベンゼン	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
58	1-アミノ-2-フルオル-4-ニトロベンゼン	同 上	同 上
59	1-アミノ-2-ニトロ-4-クロルベンゼン	同 上	同 上
60	1-アミノ-2, 6-ジクロル-4-ニトロベンゼン	同 上	同 上
61	同 上	1-(4'-クロルフエニル)-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上
62	1-アミノ-2, 6-ジブロム-4-ニトロベンゼン	1-フェニル-3-メトキシ-5-アミノピラゾール	同 上

## 参考例 1

例1により得られた染料3部を水4000部中に分散させる。

この懸濁液に0-フェニルフェノールのナトリウム塩12部とリン酸二アンモニウム12部とを加え、ポリグリコールテレフタレート布100部を90~95℃で1時間半染色する。この染色物をゆすぎ水酸化ナトリウムの希薄溶液および分散剤で充分洗浄する。

このようにして洗たくおよび昇華に対して堅ろうであり、また光に対して極めて良好な堅ろう度を持つ橙色の染色物が得られる。

0-フェニルフェノールのナトリウム塩の代りにポリクロルベンゼンまたはベンズアミドとテレフタル酸ジエチルエステルとの混合物を使い、それ以外は実施例に記載の方法を行つても同様に良好な染色物が得られる。

## 参考例 2

例18によつて得られた染料2部を、オレイルアルコールに対しエチレンオキサイド約20モルの付加物2部を含む水4000部に微細に分散させる。この染料浴のpH値を酢酸で6.5に調整する。

ポリエステル布100部を40℃で入れ、この

浴をオートクレーブ中で130℃まで15分以内に加熱し同温度に45分間保つ。染色物を水でゆすぎソーピングを行う。このようにして光および昇華に対して堅ろうな橙色の染色物が得られる。

記載された他の染料も同様に良好な染色物を生ずる。

## 参考例 3

アルギン酸ナトリウム7.5部、トリエタノールアミン20部、セチルアルコールに対し約20モルのエチレンオキサイドの付加物20部および水900部中に微細に分散された例31により得られた染料20部から成る液を40℃でフーラード中でポリグリコールテレフタレート布に含浸させる。

この布を含浸液100%含量まで絞り、100℃で乾燥した後この染色物を210℃で30秒間固着させる。この染色物を水でゆすぎ、ソーピングし乾燥する。これらの条件の下で洗たく、摩擦、光および昇華に対して堅ろうな橙色の染色物が得られる。

他の例に記載の染料もこの方法により同様の品質の染色物を生ずる。

以上本発明を詳細に説明したが本発明の構成の具体例を要約すれば次のようである。

1. アゾ結合の他の *o*-位置または *p*-位置にハロゲン原子、ニトロ基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基またはスルファミル基を含む *p*-（または *o*-）ニトロフェニルアミンのジアゾニウム化合物を使い、後記特許請求の範囲に記載の方法。

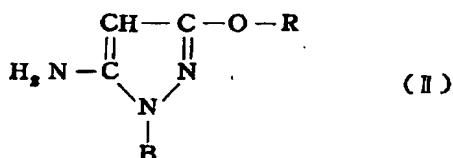
2. 一般式 (I) で R がメチル基であり、B がフェニル基であるカップリング成分を使い、後記特許請求の範囲または前項 1 に記載の方法。

特許請求の範囲

1 一般式

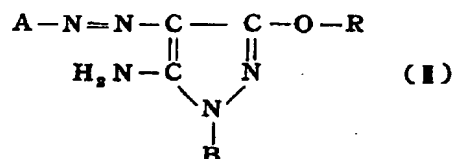


(式中 A はアミノ基の *o*-位置または *p*-位置に少なくとも 1 個のニトロ基を含むフェニル基である) で表わされる芳香族アミンのジアゾニウム化合物を一般式



(式中 B は場合によつては置換されていることもあるフェニル基またはナフチル基であり、R は低級アルキル基である)

で表わされるカップリング成分とカップリングさせて一般式



(式中 A, B および R は前記と同じ意味である) で表わされるアゾ染料を作るに当り、この染料が水中で酸を解離する水溶性基を含まないように前記両成分を選択してカップリングさせることを特徴とする、水に難溶性のアゾ染料の製法。